

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-072742

(43)Date of publication of application : 03.04.1987

(51)Int.Cl.

C08L 33/04
C08L 57/10
C09D 3/727
C09D 3/80
C09D 5/02

(21)Application number : 60-213509

(71)Applicant : MITSUBISHI YUKA BADISCHE
CO LTD

(22)Date of filing : 26.09.1985

(72)Inventor : ABE SUNAO
AOKI MASAHIRO
TSUKAMOTO TAKEO

(54) AQUEOUS DISPERSION COMPOSITION OF SELF-CROSSLINKABLE RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition capable of forming a coating film having excellent rustproofing property and water-resistance when used as a coating agent for metal, by compounding an aqueous dispersion of a hydrazine- containing acrylic copolymer with an aqueous dispersion of a carbonyl-containing copolymer at a specific ratio.

CONSTITUTION: (A) An aqueous dispersion of an acrylic copolymer having ≥ 2 hydrazine residues is mixed with (B) an aqueous dispersion of a carbonyl- containing copolymer. The amount of the hydrazine residue of the acrylic copolymer of the component A is 0.05W5mol-equivalent per 1 equivalent of the carbonyl group of the copolymer of the component B. The component A can be produced by reacting hydrazine hydrate to an aqueous dispersion of an acrylic copolymer having amide group and/or ester group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-72742

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)4月3日

C 08 L 33/04
57/10
C 09 D 3/727
3/80
5/02

LDJ
LMH
PDM
PGF

7167-4J
7445-4J
6516-4J
6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 自己架橋型樹脂水性分散液組成物

⑯ 特 願 昭60-213509

⑰ 出 願 昭60(1985)9月26日

⑱ 発 明 者 阿 部 直 四日市市川尻町1000番地 三菱油化バーデイツシエ株式会社開発部内
⑲ 発 明 者 青 木 正 博 四日市市川尻町1000番地 三菱油化バーデイツシエ株式会社開発部内
⑲ 発 明 者 塚 本 健 夫 四日市市川尻町1000番地 三菱油化バーデイツシエ株式会社開発部内
⑳ 出 願 人 三菱油化バーデイツシエ株式会社 四日市市川尻町1000番地
㉑ 代 理 人 弁理士 長谷 正久

明 細 書

1. 発明の名称

自己架橋型樹脂水性分散液組成物

2. 特許請求の範囲

- 1). (A)ヒドラジン残基を2個以上有するアクリル系共重合体水性分散液と、(B)カルボニル基含有共重合体水性分散液とを、(C)成分の共重合体のカルボニル基1当量に対し(A)成分のアクリル系共重合体のヒドラジン残基が0.05～5モル当量となるように混合してなる自己架橋型樹脂水性分散液組成物。
- 2). (A)成分の共重合体水性分散液が、アミド基および/またはエステル基を有するアクリル系共重合体の水性分散液にヒドラジンヒドラートを反応させて得られたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の自己架橋型樹脂水性分散液組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明の自己架橋型樹脂水性分散液組成物は、木材、金属、紙、樹脂成形品等の被覆材、接着剤およびポリマーセメント用のエマルジョンとして有用である。

(従来技術)

ヒドラジン誘導体を含有するカルボニル基含有共重合物の常温架橋性水性分散液は知られている(特開昭54-110248号、同54-144432号、同55-147562号、同57-3857号、同58-96643号、同60-38468号公報参照)。この水性分散液は5～25℃の造膜温度で被膜を形成する。しかも、布、金属等の被覆材に対し強力な密着力を有する被膜を与えることは注目すべきことである。

例えば、特開昭54-144432号公報には(a)ガラス転移温度が0～50℃のカルボニル基含有共重合物の水性分散液に、(b)水溶性脂肪族ジヒドラジン化合物および(c)水溶性の亜鉛塩、マンガン塩、コバルト塩または鉄塩を配合した塗料用結着剤を綿布テープに塗布し、被膜を形成したもの

を、DIN 53-289に記載のロールはぎ取り装置を用いて測定すると2kg/3.5cmの固着力を有する綿布テープが得られた旨記載している。

前記公報群に記載される樹脂水性分散液組成物は、カルボニル基を有する共重合体の水性分散液に、アジピン酸ジヒドラジドや $\text{-NH}\cdot\text{NH}_2$ 基を2個以上有するポリマーのヒドラジン誘導体の水溶液を配合したもので、乾燥によりヒドラジン誘導体が共重合体のカルボニル基と架橋反応して皮膜を与える。この皮膜は硬さ、伸度、耐薬品性に優れるものである。

〔従来技術の問題点〕

前述の水性分散液組成物を金属の被覆剤として用いたとき、防錆の面で、更に得られる皮膜の耐水性の面で向上が望まれている。

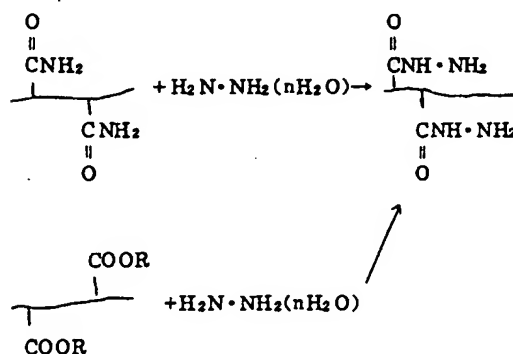
〔問題点を解決する具体的手段〕

本発明においては、(A)ヒドラジン残基を2個以上有するアクリル系共重合体水性分散液と、(B)カルボニル基含有共重合体水性分散液とを、(B)成分の共重合体のカルボニル基1当量に対し、(A)成分

のアクリル系共重合体のヒドラジン残基が0.05～5モル当量となるように混合してなる自己架橋型樹脂水性分散液組成物を用いることにより耐水性に優れた皮膜が得られる。

(A)成分：

(A)成分のヒドラジン残基を2個以上有するアクリル系共重合体の水性分散液は、例えばアミド基および／またはエステル基を有するアクリル系共重合体の水分散液と、ヒドラジンヒドラートとを70～130℃で反応させることにより得られる。



原料のアミド基および／またはエステル基を有するアクリル系共重合体の水性分散液は、例えば

(a). メタクリル酸メチル、ビニル芳香族化合物、アクリル酸第三級ブチル、メタクリル酸第三級ブチル、ハロゲン化ビニル、エチレンより選ばれた単量体 0～80重量%

(b). 2～8個の炭素原子を有するアルコールのアクリル酸またはメタクリル酸のエステル、ビニルエステル類、アクリル酸メチル、1,3-ジエンより選ばれた単量体 95～20重量%

(c). 少なくとも分子中に1個のアルド基またはケト基と1個の重合可能な二重結合を有するカルボニル基含有単量体 0～20重量%

(d). 3～5個の炭素原子を有するモノまたは／およびジカルボン酸または／および窒素原子において1～4個の炭素原子を有するアルキル基または／およびアルキロール基により置換されたこれら酸のアミド 0.1～30重量%

(e). アクリロニトリル、メタクリロニトリル、0～40重量%

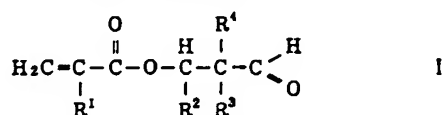
上記(a)乃至(e)のビニル単量体を上記割合で乳化重合することにより得られる。

上記(a)成分のビニル単量体、即ち、メタクリル酸メチル、ビニル芳香族化合物例えばスチレン、アクリル酸第三級ブチル、メタクリル酸第三級ブチル、ハロゲン化ビニルエステル例えば塩化ビニル及び又は塩化ビニリデン、エチレン、は共重合体中の0～80重量%、好ましくは20～70重量%の量となる様用いる。

(b)成分のビニル単量体としては、例えば2～8個の炭素原子を有するアルコールたとえばエタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノールもしくは2-エチルヘキサノールとアクリル酸及び／又はメタクリル酸とからのエステル化物、アクリル酸メチル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、1,3-ジエン（例えばブタジエン）、が挙げられる。これらの中でも2-エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレート、エチルアクリレート、アクリル酸メチルが好ましい。これら(b)成分の単量体は

共重合体中の95～20重量%、好ましくは80～30重量%の量となる様用いる。

また、(c)成分のカルボニル基含有単量体としては、分子中に少なくとも1個のアルド基又はケト基と1個の重合可能な二重結合を有する単量体、すなわち特に重合可能なモノオレフィン性不飽和のアルド化合物及びケト化合物であつて、エステル基(—COO—)、カルボキシル基(—COOH)のみを有する化合物は除かれる。具体的にはアクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ホルミルステロール、好ましくは4～7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトンたとえば特にビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン及びビニルイソブチルケトン及び／又は次式



(式中R¹はH又はCH₃、R²はH又は1～3個の炭素原子を有するアルキル基、R³は1～3個の炭素原子を有するアルキル基、そしてR⁴は1～4個の

たとえばN-メチルアクリルアミド、N-イソブチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミドもしくはN-イソプロポキシメタクリルアミドが挙げられ、これらの中でもアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミドが好ましい。

これら(d)成分のビニル単量体は、共重合体中の0.1～30重量%、好ましくは0.5～10重量%の量となる様用いる。

必要によりこれら(a)乃至(d)のビニル単量体の他にアクリロニトリル、メタクリロニトリルを0～40重量%または／およびモノオレフィン性不飽和スルホン酸を10重量%以下の量追加し、乳化重合して得られる共重合体のガラス転移温度が-85℃～60℃となる様、各ビニル単量体の種類、量を定める。

この共重合体の水性分散液は普通的手段で普通

炭素原子を有するアルキル基を意味する)で表わされるアクリル(メタクリル)オキシアルキルプロパナール、ジアセトンアクリレート、アセトニルアクリレート、ジアセトンメタクリレート、アセトニトリルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート-アセチルアセテート及びブタンジオール-1,4-アクリレート-アセチルアセテートが用いられる。

これらの中でもアクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、及びビニルメチルケトンが好ましい。

この(c)成分のカルボニル基含有単量体は、共重合体中の0～20重量%、好ましくは7重量%以下の量となる様用いる。

更に、(d)成分の単量体としては、モノオレフィン性不飽和の3～5個の炭素原子を有するモノ-及び／又はジカルボン酸たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸及びシトラコン酸及び／又はそのアミドをたとえばアクリルアミド、メタクリルアミド、及び／又はそのN-アルキル又はN-アルキロール誘導体、

の乳化剤及び分散助剤を用いて単量体を水性乳濁液中で共重合させることにより製造可能であり、そして多くの場合40～80重量%の共重合物の濃度を有する。乳化剤及び分散助剤としては、共重合体の量に対し多くの場合0.2～3重量%のアニオン性及び／又は非イオン性の乳化剤が含有される。その例は下記のものである。ジアルキルスルホンとはく酸ナトリウム、硫酸化油のナトリウム塩、アルキルスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウムアルキルサルフェート、スルホン酸のアルカリ金属塩、オキシアルキル化されたC₁₂～C₂₄-脂肪族アルコールの硫酸半エステルアルカリ金属塩及びオキシアルキル化されたアルキルフェノールの硫酸半エステルアルカリ金属塩、ならびに他のオキシエチル化された脂肪酸、脂肪族アルコール及び／又は脂肪族アミド、オキシエチル化されたアルキルフェノール、さらに脂肪酸のナトリウム塩たとえばステアリン酸ナトリウム及びオレイン酸ナトリウム。

(b)成分：

(B)成分のカルボニル基を有する共重合体水性分散液は、前述の(c)のカルボニル基含有ビニル単量体0.5～60重量%と、他のビニル単量体とを水性分散液中で乳化重合させることにより得られ、共重合体の濃度は35～60重量%であるのが一般である。

好ましくは、前記(A)成分のヒドラジンヒドラーと反応させる前の前駆体である共重合体水性分散液を与えるビニル単量体(a)～(d)を下記の割合で共重合させたカルボニル基含有共重合体水性分散液が好ましい。

(a)のビニル単量体

0～75重量%、好ましくは20～70重量%

(b)のビニル単量体

2.5～99.5重量%、好ましくは30～80重量%

(c)のカルボニル基含有単量体

0.5～60重量%、好ましくは1～20重量%

本発明の組成物は、マステック材、一般塗料、床あるいは屋上コート材、紙、繊維の防水処理材、接着剤、ポリマーセメント用のエマルジョン等として有用である。

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、例中の部および%は特に例記しない限り重量基準である。

水性分散液の製造例

例1 (B)成分：

温度調節器、いかり形攪拌器、還流冷却器、供給容器、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器内に、下記の原料を投入した。

水	180部
エチレンオキシド20モルと反応させたp-ノニルフエノールの硫酸半エステルのナトリウム塩(アニオン性乳化剤)の35%水溶液	5部
エチレンオキシド25モルと反応させたp-ノニルフエノール(非イオン性乳化剤)の20%溶液	20部。

(d)のビニル単量体

0～10重量%、好ましくは0.5～5重量%。

必要によりこれら(a)乃至(d)のビニル単量体の他にアクリロニトリル、メタクリルニトリルを0～40重量%または/およびモノオレフィン性不飽和スルホン酸を10重量%以下の量追加し、乳化重合して得られる共重合体水性分散液の造膜温度(MFT)が60℃以下となる様、各ビニル単量体の種類、量を定める。

(樹脂水性分散液組成物)

(A)成分の樹脂水性分散液と、(B)成分の共重合体水性分散液は、(B)成分のカルボニル基($>C=O$)を有する共重合体のカルボニル基1当量に対し、(A)成分のアクリル系共重合体のヒドラジン残基($-NH\cdot NH_2$)が0.05～5当量となるように混合する。

本発明の組成物に更に他の樹脂の水性分散液、無機充填剤、顔料、セメント、溶剤、粘度調節剤、等を配合してもよい。

供給物Iとして下記の混合物を用いた。

水	200部
前記アニオン性乳化剤の35%	
溶液	25部
ステレン	242部
アクリル酸n-ブチル	215部
アクリル酸	10部
アクロレイン	11部
アクリルアミド	10部

供給物IIとして、水85部中の過硫酸カリウム2.5部の溶液を調製した。

反応器内を窒素ガスで置換したのち、投入物に供給物Iの10%を加え、混合物を90℃に加熱した。次いで供給物IIの10%を反応器に注入し、次いで一様に並行して3ないし3.5時間かけて残りの供給物I及びIIを反応器に供給した。供給後、1.5時間90℃に保持して乳化重合を行なった後、アンモニア水(28%)を加えてPHを8に調整し共重合体の水性分散液を得た。

例2~3

例1の共重合組成を表1に示す割合に変更し、例1と同様の重合操作を行つて水性分散体を得た。

例4〔カルボニル基含有ポリマー水溶液の製造例〕

温度調節器、いかり型攪拌機、還流冷却器、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器内に水300gを入れ、窒素ガスを導入しながら90℃に保つた。この反応容器内に次の供給物1及び供給物2を3時間かけて均一に添加し、添加終了後、90℃でさらに1時間反応させてカルボニル基含有ポリマーの水溶液（固型分27重量%）を得た。

供給物1 { 過硫酸ナトリウム 4g
水 100g

供給物2 { アクリル酸 120g
ジアセトンアクリルアミド 30g

このポリマーの水100gに対する溶解度は35g以上であり、ポリマーの数平均分子量は約25,000であつた。

例5~7〔(A)成分の製造例〕

製造例1~3で得た50%固型分濃度の共重合

体の水性分散液1.000部各々に、ヒドラジンヒドレート（100%）を15部加え、90℃で5時間攪拌反応させてヒドラジンで変性した共重合体の水性分散液を得た。なお、ガスクロマトグラフ分析によりヒドラジンがほぼ完全に反応していることを確認した。

例8〔ヒドラジン基含有ポリマー水溶液の製造例〕

温度調節器、いかり型攪拌器、還流冷却器、温度計、窒素導入管を備えた反応容器内に、

ポリアクリルアミド水溶液 300g

（分子量30,000~40,000、20%水溶液）

ヒドラジンヒドレート水溶液 600g

（80%水溶液）

を加え、攪拌しながら70℃で約10時間反応させた。その後、10%のメタノール中に攪拌しながら上記の反応生成物をゆつくりと加えた。生成した沈でん物を再沈でん法によつて精製して、水溶性酸ヒドラジド系ポリマーを得た。このポリマーは、ヨウ素滴定法で測定したところ、ヒドラジド基含有量が75モル%であつた。

表1に、製造例1~7のポリマーないしオリゴマーの製造に用いた樹脂原料および得られたポリマーないしオリゴマーの性質を示す。

なお、表中の略号は、次の通りである。

SM : スチレン
A・nB : アクリル酸n-ブチル
ACL : アクロレイン
AA : アクリル酸
A・Amid : アクリルアミド
2-EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート
EA : エチルアクリレート
MMA : メチルメタクリレート
DA・AAmid : ジアセトンアクリルアミド

（以下余白）

表 1

製造例	1	2	3	4	5	6	7	樹脂原料(部)	重合物
SM	242	140	240	—	242	140	240	—	水分散液
A・nB	215	—	225	—	215	—	225	—	水分散液
ACL	11	—	—	—	11	—	—	—	水分散液
AA	10	10	10	120	10	10	10	—	水分散液
A・Amid	10	—	10	—	10	—	10	—	水分散液
2-EHA	—	220	—	—	—	220	—	—	水分散液
EA	—	—	—	—	—	—	—	—	水分散液
MMA	—	100	—	30	—	100	—	—	水分散液
DA・AAmid	—	15	—	—	15	15	15	—	水分散液
ヒドラジンヒドレート	—	—	—	—	—	—	—	—	水分散液
形	水分散液	水分散液	水分散液	水溶液	水分散液	水分散液	水分散液	水分散液	水分散液
>CO存在	有	有	無	有	有	有	無	有	有
-NH ₂ ・NH ₂ 存在	無	無	無	無	有	有	有	有	有
固型分濃度	50%	50%	50%	27%	50%	50%	50%	50%	50%

実施例 1

製造例 5 で得たヒドラジン変性共重合体の水分散液 100 部に、製造例 1 で得たカルボニル基含有共重合体水性分散液を 200 部を加え、攪拌混合して共重合体水性分散液組成物を得た。

この組成物を塗料として用い、次の方法で評価した。

結果を表 2 に示す。

(1) 耐水性試験

塗料を JIS A-5403 (石綿スレート) に規定するフレキシブル板 (縦 7.5 cm、横 15 cm、厚さ 0.5 cm) 上に 50 μ の厚さの塗膜が得られるように塗布し、20℃で 1 週間乾燥させて試験片を作成した。

この試験片を 40℃の水に浸漬し、2 日後と 1 週間後の塗膜の外観及びブリストアの発生の有無を評価した。

(2) 防錆試験

塗料を軟鋼板上に 50 μ の厚さの塗膜が得られるように塗布し、20℃で 1 週間乾燥させて

試験片を作成した。この試験片について 3% の食塩水に浸漬し、1 日及び 2 日後の錆の発生状況を目視により判定評価した。

(3) 接着性試験

アルキッド樹脂塗膜上に、塗料を 50 μ の厚さの塗膜が得られるように塗布し、20℃で 1 週間乾燥させた。得られた塗膜について粘着テープ (ニチバン製セロハアンテープ (商品名)) を用いてハク離試験をし、その際の接着力を評価した。

(4) 評価基準

評価は下記の基準にしたがつた。

A ----- 非常に良好

B ----- 良好

C ----- 普通

D ----- 不良

実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 4

表 2 に示す組成の塗料を調製し、この塗料について実施例 1 と同様に得られた塗膜について評価した。

表 2

			実 施 例				比 較 例			
			1	2	3	4	1	2	3	4
塗 料 組成物 (部)	>CO基含有水分散体 又は化合物		例 1 (200)	例 1 (200)	例 2 (200)	例 2 (200)	例 1 (200)	例 1 (200)	例 2 (200)	例 4 (125)
	-NH NH ₂ 基含有水分 散体又は化合物		例 5 (100)	例 5 (100)	例 7 (60)	例 6 (75)	SADH* (6.4)	例 8 (2.2)	例 8 (1)	例 5 (100)
	アクリル樹脂分散液		—	例 3 (50)	—	—	—	—	—	—
>CO/NH NH ₂ 比			2.0	2.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
塗 膜 物 性	耐 水 性	2 日 後	A	A	A	A	B	B	B	C
		1 週間後	A	A	A	A	C	B	B	C
	防 錆 性	2 日 後	A	A	A	A	C	B	B	B
		1 週間後	A	B	A	A	D	C	B	C
	接 着 性		A	A	A	A	C	B	B	B

* SADH: セバシン酸ジヒドラジドの水溶液

(固形分濃度 36%)